

① 9

일본 특허공보 특허제 8005710호(1996.01.24.) 1부.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平8-5710

(24)(44)公告日 平成8年(1996)1月24日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/10				
B 0 1 J 21/04	Z A B A			
21/06	Z A B A			
			C 0 4 B 35/ 10	B
			35/ 46	Z
発明の数 1 (全 9 頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願昭62-16984			
(22)出願日	昭和62年(1987)1月27日			
(65)公開番号	特開昭62-256757			
(43)公開日	昭和62年(1987)11月9日			
(31)優先権主張番号	特願昭61-16101			
(32)優先日	昭61(1986)1月28日			
(33)優先権主張国	日本(J P)			
(71)出願人	899999999 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地			
(72)発明者	小野 之良 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内			
(72)発明者	西野 毅 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内			
(72)発明者	竹内 康弘 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内			
(74)代理人	弁護士 小堀治 明 (外2名)			
審査官	後谷 陽一			
最終頁に続く				

(54)【発明の名称】 耐熱衝撃性セラミックスの製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともアルカリ金属またはアルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、硫酸塩、酸化物及び水酸化物よりなる群から選ばれる金属化合物と、酸化チタンと、再水和性アルミナとよりなる混合物を1000～1300℃で焼成することを特徴とする耐熱衝撃性セラミックスの製造法。

【請求項2】 前記金属化合物中に含まれる金属の1グラム原子量に対し酸化チタン中のチタンが0.1～4グラム原子量となる混合比率であり、かつ、酸化チタンと再水和性アルミナとの混合比率が、重量比で1:1～1:10である特許請求の範囲第1項記載の耐熱衝撃性セラミックスの製造法。

【請求項3】 金属化合物がカリウム化合物またはマグネシウム化合物である特許請求の範囲第1項記載の耐熱衝

撃性セラミックスの製造法。

【請求項4】 前記混合物がシリカを含む特許請求の範囲第1項記載の耐熱衝撃性セラミックスの製造法。

【請求項5】 シリカが溶融シリカである特許請求の範囲第4項記載の耐熱衝撃性セラミックスの製造法。

【請求項6】 シリカの含量が、60～90重量%である特許請求の範囲第4項記載の耐熱衝撃性セラミックスの製造法。

【請求項7】 混合物が希土類物質を含む特許請求の範囲第1項記載の耐熱衝撃性セラミックスの製造法。

【請求項8】 希土類物質がLa, Ce, Ndの化合物であり、焼成により酸化物となる特許請求の範囲第7項記載の耐熱衝撃性セラミックスの製造法。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性に優れたセラミックスの製造法に関するものであり、本発明により得られるセラミックスは触媒担体用基体、燃焼機器構造物等に用いることができる。

従来の技術

従来、熱膨張係数の小さな耐熱衝撃性に優れたセラミックスとしては、コーディエライトセラミックス、リチア系セラミックス、チタン酸アルミニウムセラミックス等がある。コーディエライトセラミックスとは、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系からなるセラミックスであり、リチア系セラミックスとは、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系セラミックスである。コーディエライトは、タルク ( $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ) とカオリン ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_4$ ) およびアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を任意の比率で調合し、混合、脱水、成形、乾燥、焼結して製造される。ちなみに焼結は、約1400℃で4～5日間である(特公昭54-1564号公報、特公昭51-20358号公報)。また、チタン酸アルミニウムセラミックスは、酸化チタン(アナターゼ型)と純度のよい $\alpha$ -アルミナを原料として、等モル調合物を1600～1700℃で焼成して製造される(窯業工学ハンドブックP.1274)。

発明が解決しようとする問題点

このような従来の耐熱衝撃性セラミックスは、いずれも高温で長時間、焼結することにより始めて機械的強度が得られる。

また合成されたセラミックスからは緻密な焼結体が得られなかったり、構成結晶の熱膨張の大きな異方性によってできる粒界の亀裂等より、寸法精度に問題があり、また、耐熱衝撃性に問題を有していた。

問題点を解決するための手段

少なくともアルカリ金属またはアルカリ土類金属の硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、硫酸塩、酢酸塩、およびシュウ酸塩よりなる群より選ばれた一種以上の金属化合物と、酸化チタンと、再水和性アルミナよりなる混合物を1000～1300℃で焼成して耐熱衝撃性セラミックスを製造する。

作用

本発明の必須成分である金属化合物のアルカリ金属およびアルカリ土類金属元素種としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムを用い、これらの元素の硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、硫酸塩、酸化物、および水酸化物を用いる。

また酸化チタンとしては、アナターゼ型、ルチル型酸化チタンおよびイタチタン石がある。得られるセラミックスを触媒担体として用いる場合の熱安定性からルチル型酸化チタンが望ましい。

再水和性アルミナとは、アルミナ水和物を熱分解した $\alpha$ -アルミナ以外の遷移アルミナ、例えば $\rho$ -アルミナおよび無定形アルミナ等を意味する。工業的には例えば

バイヤー工程から得られるアルミナ三水合物等のアルミナ水和物を約400～1200℃の熱ガスに通常数分の1～10秒間接触させたり、あるいはアルミナ水和物を減圧下で約250～900℃に通常1分～4時間加熱保持することにより得ることができる約0.5～15重量%の灼熱減量を有するもの等が挙げられる。

再水和性アルミナは、粉末としてだけでなく、ゾル状として、水に分散させた状態でも用いることができ、前記粉末と前記アルミナゾルとを併用することにより、より強度の優れたセラミック体が得られる。

本発明で得られるセラミックスの耐圧強度、耐熱衝撃性の観点から、前記金属化合物と酸化チタンとの混合比率は、金属化合物中に含まれる金属の1グラム原子量に対し、酸化チタン中のチタンが0.1～4グラム原子量となる混合比率が最適であり、また、酸化チタンと再水和性アルミナとの混合比率は、重量比で、1:1～1:10が最適である。

また前記骨材を加える場合においても、前記金属化合物と酸化チタンの混合比、酸化チタンと再水和性アルミナとの混合比の最適範囲は上述した範囲である。また、金属化合物と酸化チタンおよび再水和性アルミナの総量としては、耐圧強度、耐熱衝撃性の観点より10重量%以上が好ましい。また、金属化合物を酸化チタン表面に被覆して用いることによってさらに良好な結果が得られる。

上記少なくとも三成分からなる混合物を焼することにより高耐熱衝撃性セラミックスが得られる。

前記、金属化合物と酸化チタンおよび再水和性アルミナの他に、成形助剤として、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の水溶性のセルロース誘導体、可塑剤としてグリセリン、ワセリン等を添加することもできる。また骨材として、コーシライト粉末、ムライト粉末、シリカ粉末、シャモット等、低熱膨張耐熱材料を添加することも可能である。

特にシリカ粉末は耐熱衝撃性の観点から最も望ましい。

シリカは、天然から得られる石英、珪石、川砂、浜砂や、人工的に作られる溶融シリカを用いることができる。耐熱衝撃性の観点より溶融シリカが最も望ましい。

シリカは、熱膨張係数が小さく、特に溶融シリカは $0.5 \times 10^{-4}/\text{deg}$  (常温～1000℃)と、物質中最も熱膨張の小さいものの一つである。しかし、シリカは、ガラス形成酸化物でもあり、アルカリ成分が共存すると、1000℃以上の高温でクリストバライト、トリジマイトといった結晶化物を形成し、それとともなって熱膨張係数を急激に増大させる( $4 \sim 5 \times 10^{-4}/\text{deg}$  (常温～1000℃))。この点から、従来は、シリカを耐熱衝撃性セラミックスに用いることができなかった。

しかし、本発明の、アルカリおよびアルカリ土類金属

化合物とシリカと共に、再水和性アルミナと酸化チタンを同時に用い、この組み合わせの組成物を1000～1300℃で熱処理することにより、その理由は明らかでないが、耐熱衝撃性に優れ、比表面積も比較的大きなセラミックが得られる。

さらに、シリカの含有量は、耐圧強度、耐熱サイクル特性の観点から、60～90重量%が望ましい。

融媒特性の観点より、上記構成成分にさらに、希土類化合物を含有することが望ましい。

本発明で用いる希土類物質とは、La, Ce, Pr, Nd, Smの酸化物、および塩化物、硫酸塩、酢酸塩、水酸化物等、1000～1300℃の熱処理により、それぞれの希土類元素の酸化物を形成する希土類化合物である。これらの希土類物質のうち、特にLa, Ce, Nd化合物が、融媒特性の観点より最も望ましい。

#### 実施例

< 実施例 1 >

再水和性アルミナ60重量部、酸化チタン20重量部、金属化合物として、炭酸カリウム20重量部、成形助剤としてのメチルセルロース4.0重量部および可塑剤としてグリセリン2.0重量部、さらに水32重量部を加えた混合物をスクリーニング機を用い10分間温床後、スクリーニング機に供給し、外形が直径100mm、長さ100mmの円柱状で、壁厚0.3mm、一辺1.5mmの正方形セルを有するハニカム状成形体を得た。この成形体を10℃/時間の昇温速度で1200℃まで昇温し、更に1200℃で1時間焼した。この様にして得られたハニカム状構造体の物性を第1表に示す。

また、比較のため、再水和性アルミナのかわりにα-アルミナ粉末を使用した比較例A、炭酸カリウムのかわりに酸化チタンを用い酸化チタンを40重量部とした比較例B、酸化チタンのかわりに炭酸カリウムを用い炭酸カリウム40重量部とした比較例Cのハニカム構造体を、実施例と同様の方法により製造した。これらの物性も第1表に示す。なお、酸化チタンと炭酸カリウムで構成した場合、焼中にハニカム形状がくずれ、良好な構造体を得られなかった。また、第1表中、耐圧強度は、ハニカム〇軸方向の抗折力であり、耐熱衝撃温度は、ハニカム状構造体（体積1）を高温の電気炉中から室温、大気雰囲気中で急冷した時、ハニカム状構造体に亀裂が入る電気炉内温度で表わした。

第 1 表

	耐圧強度(kg/cm <sup>2</sup> )	耐熱衝撃温度(℃)
実施例 1	310	800
比較例A	140	200
比較例B	50	250
比較例C	180	200

第1表から明らかなように、再水和性アルミナと酸化チタンと金属化合物である炭酸カリウムからなる混合物以外の比較例A, B, Cは、耐圧強度が小さく、また耐熱衝撃性が極端に悪かった。

#### < 実施例 2 >

再水和性アルミナ30重量部、酸化チタン15重量部、炭酸カリウム15重量部、コーシライト粉末40重量部、メチルセルロース4重量部、グリセリン2重量部、水31重量部を加えた混合物を用いて実施例1と同様にして、ハニカム状構造体を製造した（実施例2（1））。

またコーシライト粉末のかわりに、ムライト粉末（実施例2（2））、シャモット粉末（実施例2（3））、浜砂（実施例2（4））、溶融シリカ（実施例2（5））をそれぞれ用いたものについても同様にしてハニカム状構造体を調製した。これらの物性を第2表に示す。

第 2 表

	耐圧強度(kg/cm <sup>2</sup> )	耐熱衝撃温度(℃)
実施例 2(1)	300	750
実施例 2(2)	298	700
実施例 2(3)	300	650
実施例 2(4)	302	800
実施例 2(5)	305	850

第2表から明らかなように、骨材としてコーシライト、ムライト、シャモット、シリカを加えても、耐圧強度、耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体を得ることができ、特に溶融シリカを用いた場合最も良好な結果が得られた。

#### < 実施例 3 >

再水和性アルミナ60重量部、酸化チタン20重量部、各種金属化合物20重量部、メチルセルロース4.0重量部、グリセリン2.0重量部、さらに水32重量部を加えた混合物を用いて実施例1と同様の方法により、それぞれのハニカム状構造体を製造した。これらの物性を第3表に示す。

第 3 表

金属化合物	耐圧強度(kg/cm <sup>2</sup> )	耐熱衝撃温度(℃)
炭酸リチウム	325	600
炭酸ナトリウム	305	500
炭酸カリウム	310	800
炭酸ルビジウム	330	600
炭酸セシウム	300	550
炭酸カルシウム	280	500

金属化合物	耐圧強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	耐熱衝撃温度 (℃)
炭酸ストロンチウム	285	550
炭酸バリウム	300	500
硝酸カリウム	315	800
酢酸カリウム	310	750
シュウ酸カリウム	310	750
水酸化カリウム	310	800
炭酸マグネシウム	315	750
硫酸マグネシウム	315	800

第3表より明らかなように、再水和性アルミナと酸化チタンおよび各々のアルカリまたはアルカリ土類金属の化合物より製造したハニカム状構造体は、耐圧強度、耐熱衝撃性に優れている。なかでもカリウム化合物、マグネシウム化合物は、耐熱衝撃性に特に優れていた。

#### <実施例4>

実施例1のハニカム状成形体に対する焼過程において、焼温度を900℃～1400℃の範囲で変化させた場合に得られる各々のハニカム状構造体の耐圧強度、耐熱衝撃性を第1図に示した。

第1図から明らかなように、焼温度1000℃以下では、耐圧強度が小さくなり、1300℃以上では、耐熱衝撃性が極端に低下する。従って、焼温度1000～1300℃で製造することが望ましい。

また、本発明の実施例1において、押出成形後のハニカム状成形体を焼することによって、焼前後での成形体の収縮率は8.3%であるのに対し、焼結を必要とする従来のセラミックスはこれよりも非常に大きく、例えばコーシライトでは焼結前後の収縮率が20%以上である。従って、従来のセラミックスは、収縮率の大きいことに起因する寸法精度を得ることの困難さを有しているのに対し、本発明のセラミックスは、従来のものに比べ著しく寸法精度の向上をはかることができる。

#### <実施例5>

実施例1の原料混合物組成において、酸化チタンと炭酸カリウムの総量を40重量部とし、それぞれに含まれるチタンとカリウムのグラム原子量比を0.06:1～7:1の範囲で変化させた場合に得られたハニカム状構造体の耐熱衝撃温度を第2図に示した。

第2図より明らかなように、チタンとカリウムのグラム原子比は、0.1:1～4:1が最も望ましい。

なお、他のアルカリ金属、およびアルカリ土類金属化合物についても同様の含有比が望ましい結果が得られた。

#### <実施例6>

実施例1の原料混合物組成において、酸化チタンと炭酸カリウムの重量比を1:1と一定にし、酸化チタンと再

水和性アルミナの含有量比を1:0.4～1:14とした時に得られるハニカム状構造体の耐熱衝撃温度を第3図に示した。

第3図より明らかなように、最も望ましい酸化チタンと再水和性アルミナの含有量比は1:1～1:10である。

#### <実施例7>

実施例6で調製したハニカム構造体において、全重量に占める再水和性アルミナの含有量に対する耐圧強度は、第4図のようになった。

第4図より、最も望ましい耐圧強度を得るには、再水和性アルミナの含有量は、10重量%以上である。

#### <実施例8>

実施例2(5)における原料混合物組成において、再水和性アルミナと酸化チタンと炭酸カリウムの重量比を2:1:1とし、残りを溶融シリカとして、ハニカム構造体中に含まれる溶融シリカの含有量を55～95重量%としたハニカム状構造体を実施例1と同様にした調製し、その耐圧強度および熱サイクル試験後のハニカム状構造体の体積膨張を測定した。

熱サイクル試験は、それぞれの組成のハニカム状構造体を室温から1100℃まで1時間で昇温した後、15分間1100℃に保ち、再び30分で室温まで冷却する操作を1サイクルとし、これを500サイクル繰り返した後の体積膨張率を測定するものであり、実使用中の割れ発生がから、この体積膨張は小さいほど望ましい。結果を第5図に示した。

耐圧強度は、溶融シリカの含有量の増大にともなって90重量%まではほとんど減少しないが、これを超えると強度が急速に低下する。また、熱サイクル試験による体積膨張率は、溶融シリカの含有量が90重量%以下で増大する。これらのことから、溶融シリカの含有量は、60～90重量%が最も望ましい。また他のシリカにおいても同様の結果が得られた。

#### <実施例9>

再水和性アルミナ10重量部、酸化チタン5重量部、炭酸カリウム5重量部、溶融シリカ75重量部、希土類元素それぞれの硝酸塩を5重量部(La(実施例9(1)), Ce(実施例9(2)), Pr(実施例9(3)), Nd(実施例9(4)), Sm(実施例9(5))), 成形助剤としてメチルセルロース4.0重量部および可塑剤としてグリセリン2.0重量部、適量の水を加えた混合物を実施例1と同様の方法により、ハニカム状構造体とし、これを担体として、次の触媒を担持させた。なお比較のために、実施例9(1)～9(5)の組成で、希土類塩を含まない組成のハニカム状構造体(実施例9(6))も同様にして調製し担体とした。

上記それぞれの担体に白金およびロジウムを触媒担体1当り各々1.0gおよび200mg担持して触媒を調製した。なお白金は塩化白金酸を、ロジウムは硝酸ロジウムを使用し、両者混合溶液を含浸、乾燥後、窒素を含む水

素雰囲気下500℃で熱処理して排ガス浄化用触媒とした。

上記5種の排ガス浄化用触媒を、下記の2つの評価方法により評価した

(1) 上記排ガス浄化用触媒を用いて、触媒温度200℃、空間速度40,000hr<sup>-1</sup>CO入口濃度600ppm(空気中)の条件下で、初期のCO浄化率と触媒を電気炉中1000℃で10時間熱処理後のCO浄化率を測定した。

(2) 2800C.C.エンジン搭載自動車の排出ガス経路に上記各排ガス浄化用触媒を設置し、空燃比を14.0~15.5の範囲内で0.1の幅で変化させ、CO、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の浄化率を初期と100時間ベンチ耐久後につき測定した。評価は、第6図に示した基本的三元特性図におけるNO<sub>x</sub>曲線とCO曲線の交差点Aでの浄化率およびNO<sub>x</sub>曲線とHC曲線の交差点Bでの浄化率で評価した。

評価法(1)による結果を第4表に、評価法(2)の結果を第5表に示す。

第4~5表より明らかなように、希土類物質を添加することにより、それを含むハニカム状構造物を担体として用いた触媒体の触媒特性が向上し、特にLa, Ce, Ndにおいて最も良好な触媒特性が得られた。なお、実施例において、各希土類物質は、単独で用いたが、本発明ではこれに限定することなく、2種以上の希土類物質を同時に用いても良好な結果が得られる。また、希土類の他の化合物、塩化物、酢酸塩、水酸化物等でも本実施例と同様

第 4 表

	浄化率(%)	
	初期	熱処理後
実施例 9(1)	98	94
実施例 9(2)	99	96
＃ 9(3)	98	90
＃ 9(4)	98	95

	浄化率(%)	
	初期	熱処理後
＃ 9(5)	98	89
＃ 9(6)	97	75

第 5 表

	浄化率(%)			
	初期		耐久後	
	A	B	A	B
実施例 9(1)	87	93	85	90
＃ 9(2)	88	94	86	91
＃ 9(3)	87	90	79	85
＃ 9(4)	87	92	83	90
＃ 9(5)	86	93	77	83
＃ 9(6)	86	90	65	76

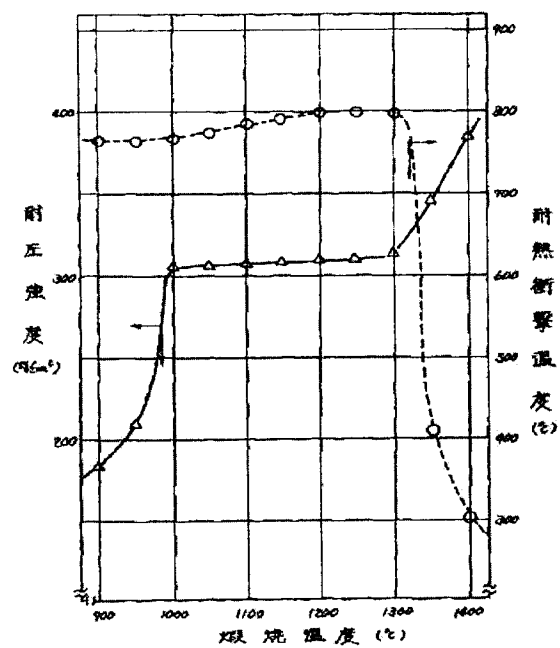
#### 発明の効果

以上のように、本発明によれば、比較的低温で緻密で耐熱衝撃性、耐圧強度および寸法精度の優れたセラミックスを得ることが可能である。

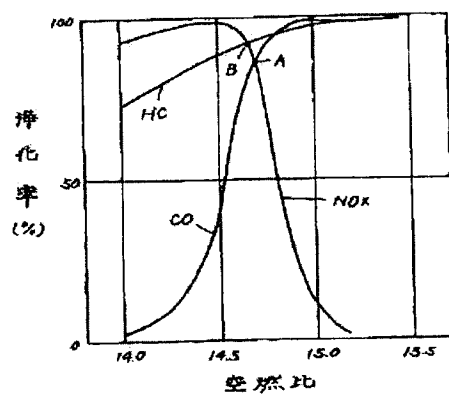
#### 【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の実施例におけるセラミックスの焼温度に対する耐圧強度、耐熱衝撃温度の関係を示す図で、第2図は耐熱衝撃温度と、酸化チタン中のチタンのグラム原子量に対する炭酸カリウム中のカリウムのグラム原子量比との関係を示す図、第3図は耐熱衝撃温度と、再水和性アルミナに対する酸化チタンの重量比との関係を示す図、第4図は耐圧強度と、再水和性アルミナの含有量との関係を示す図、第5図は耐圧強度および熱サイクル試験後のハニカム状構造物の体積膨張率と、溶融シリカ含有量との関係を示す図、第6図は基本的な触媒の三元特性を示す図である。

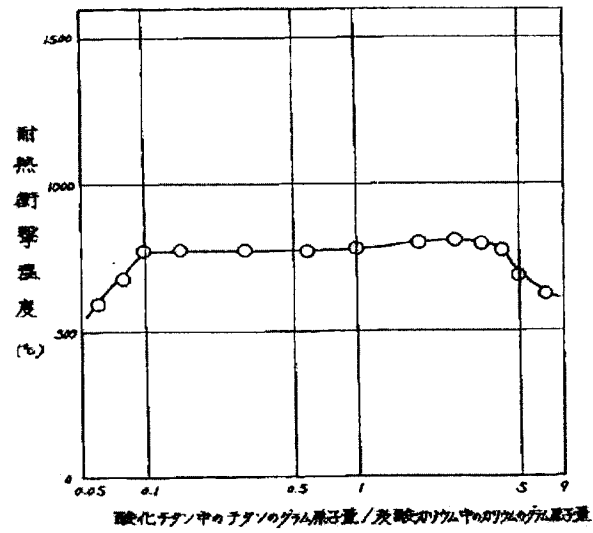
【第1圖】



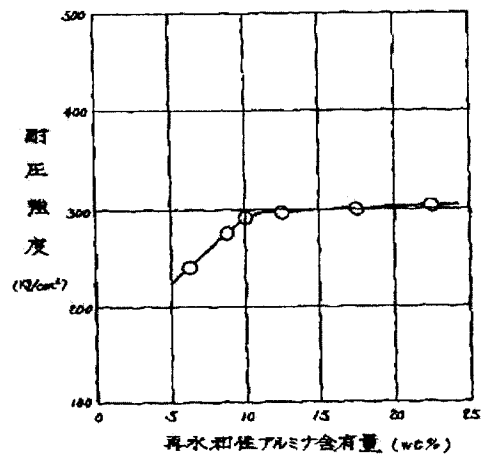
【第5圖】



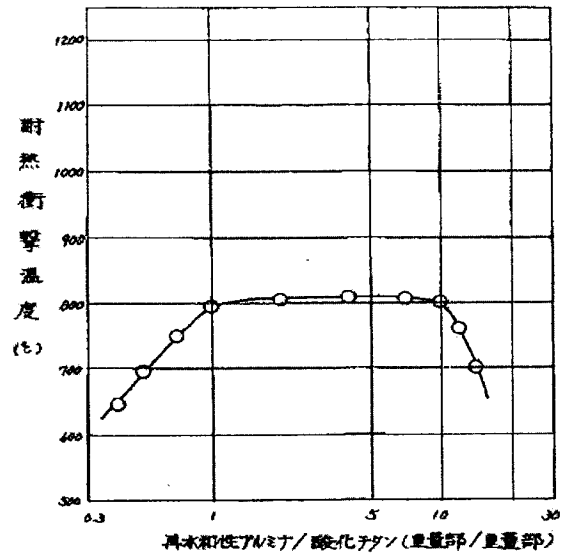
【第2図】



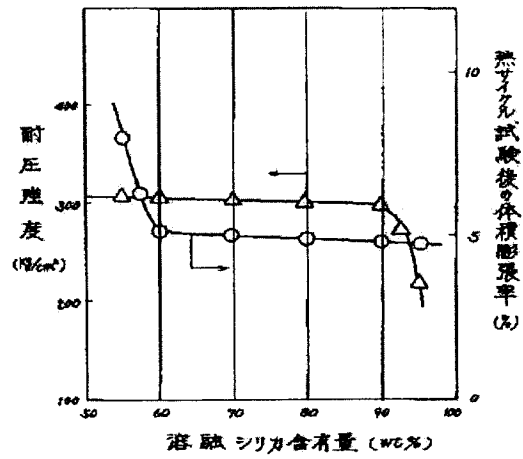
【第4図】



【第3圖】



【第5圖】





フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 35/04	Z A B			
	3 0 1 P			
C 04 B 35/14				
35/16				
35/46				
			C 04 B 35/14	
			35/16	Z
(72)発明者 沼本 浩直				
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器			(56)参考文献 特公 昭57-57247 (J P, B 2)	
産業株式会社内			特公 平5-13102 (J P, B 2)	